

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-060876

(43)Date of publication of application : 05.03.1999

(51)Int.CI.

C08L 33/10
C08J 5/18
//(C08L 33/10
C08L 51/06)

(21)Application number : 09-238910

(71)Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.08.1997

(72)Inventor : KOIZUMI KEIJI
MATSUMOTO SHIGEMI

(54) METHACRYLIC ESTER RESIN COMPOSITION AND FILM PREPARED BY FORMING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a film excellent in impact strength, clarity, and resistances to solvents and plasticizer migration by forming it from a resin compsn. comprising a crosslinked acrylic ester elastomer (A) wherein a crosslinked polymer component (a-1) and a component (a-2), each independently having a specified glass transition temp., establish an inner-and-outer bilayer structure and an alkyl methacrylate resin component (B).

SOLUTION: This resin compsn. comprises 5-50 wt.% component A and 95-50 wt.% component B. Component A has an inner-and-outer bilayer structure and comprises 20-80 wt.% component (a-1) which is formed from 100 pts.wt. alkyl (meth)acrylate and 0.1-20 pts.wt. polyfunctional monomer having nonconjugated double bonds and has a glass transition temp. (Tg) of from -30° C to 10° C and 80-20 wt.% component (a-2) which is formed from 100 pts.wt. alkyl (meth)acrylate and a polyfunctional monomer having nonconjugated double bonds and has a Tg lower than -30° C. Component B comprises 100 pts.wt. alkyl (meth)acrylate and 0.01-10 pts.wt. chain transfer agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-60876

(43)公開日 平成11年(1999)3月5日

(51)Int.Cl.⁶ 認別記号
C 08 L 33/10
C 08 J 5/18 CEY
// (C 08 L 33/10
CEY
51:06)

F I
C 08 L 33/10
C 08 J 5/18 CEY

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-238910

(22)出願日 平成9年(1997)8月19日

(71)出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72)発明者 小泉 恵司
兵庫県高砂市高砂町沖浜町3番4棟36号
(72)発明者 松本 繁美
兵庫県明石市山下町10-35
(74)代理人 弁理士 伊丹 健次

(54)【発明の名称】 メタクリル酸エステル系樹脂組成物及びそれを成形してなるフィルム

(57)【要約】

【課題】 耐衝撃性、透明性、耐候性、耐溶剤性、耐可塑剤移行性に優れたフィルムを提供し、加工性の良好なメタクリル酸エステル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 T_gが-30°C～10°Cの架橋構成成分(a-1)を内側又は外側に、T_gが-30°C未満の架橋成分(a-2)を外側又は内側に有する二層構造の架橋アクリル酸エステル系弾性体(A)5～50重量%と、メタクリル酸アルキルエステル80重量%以上とアクリル酸アルキルエステル20重量%以下とを含む単量体100重量部に対して、0.01～10重量部の連鎖移動剤を加えて重合させて得られるメタクリル酸アルキルエステル系樹脂成分(B)95～50重量%とからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸アルキルエステル50～80重量%とメタクリル酸アルキルエステル50～20重量%とを含む单量体と、該单量体100重量部に対して0.1～20重量部の、該单量体と共に重合しうる、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性单量体とからなる、ガラス転移温度（以下Tgと記す）が-30℃～10℃である架橋重合体成分（a-1）20～80重量%と、アクリル酸アルキルエステル80重量%以上とメタクリル酸アルキルエステル20重量%以下とを含む单量体と、該单量体100重量部に対して0.1～20重量部の、該单量体と共に重合しうる、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性单量体とからなる、Tgが-30℃未満である架橋重合体成分（a-2）80～20重量%とからなり、内側に（a-1）および外側に（a-2）、または内側に（a-2）および外側に（a-1）からなる二層構造を有する架橋アクリル酸エステル系弹性体（A）5～50重量%と、メタクリル酸アルキルエステル80重量%以上とアクリル酸アルキルエステル20重量%以下とを含む单量体を、これらの单量体100重量部に対して0.01～10重量部の連鎖移動剤を加えて重合させて得られるメタクリル酸アルキルエステル系樹脂成分（B）95～50重量%とからなることを特徴とするメタクリル酸エステル系樹脂組成物。

【請求項2】 架橋アクリル酸エステル系弹性体（A）の重量平均粒子径が300～3000Å、ゲル含有率が5重量%以上である請求項1記載のメタクリル酸エステル系樹脂組成物。

【請求項3】 グラフト率が65～120%、メチルエチルケトン可溶分の還元粘度が0.1～0.6dl/gの範囲である請求項1又は2記載のメタクリル酸エステル系樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載のメタクリル酸エステル系樹脂組成物を成形してなるフィルム。

【請求項5】 フィルムの厚みが10～300μmである請求項4記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、メタクリル酸エステル系樹脂組成物及びそれを成形してなるフィルムに関する。更に詳しくは、耐衝撃性、透明性、耐候性、耐溶剤性、耐可塑剤移行性に優れたフィルムを提供し得る架橋アクリル酸エステル系弹性体含有メタクリル酸エステル系樹脂組成物及び該組成物からなるフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 メタクリル酸エステル系樹脂はプラスチックの中でも特に耐候性および透明性に優れているた

め、種々の分野で使用され、たとえばシート、フィルム状に成形し、プラスチック、木材、金属など種々の材料にラミネートして基材の劣化防止、美観の維持などのために広く用いられている。前記フィルムはフィルム成形性および耐衝撃性を良くするために、通常、メタクリル酸エステル系樹脂にゴム成分を分散させる、グラフト重合体にする際にグラフト層およびフリーポリマー部分の柔軟化を行う、などの方法が、また耐衝撃性を向上させるためにグラフト層およびフリーポリマー部分の組成を多段に分ける方法が行われている（特公昭47-13371号公報、特公昭50-9022号公報）。さらに、耐衝撃性、折曲白化性を改善する目的でゴム状重合体成分の内層部のTgを10℃以上にすることも提案されている（特公昭59-36645号公報、特公昭59-36646号公報）。

【0003】 しかしながら、これらの方法では未だ耐衝撃性が低く、フィルムをラミネートした場合に基材が割れるという現象が起こる。さらに、ゴム成分を増量しても耐衝撃性を向上させても透明性の低下、耐可塑剤移行性の低下により商品価値が損なわれやすいという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は高延伸をかけて押出成形する際にも安定して製膜でき、かつ耐衝撃性、透明性、耐候性、耐溶剤性、耐可塑剤移行性に優れたフィルムを提供し得る架橋アクリル酸エステル系弹性体含有メタクリル酸エステル系樹脂組成物を提供するためになされたものであり、特定のTgを有する架橋アクリル酸エステル系弹性体（A）と、メタクリル酸アルキルエステルを主成分とする单量体を連鎖移動剤の共存下で重合させて得られる樹脂成分（B）とからなる樹脂組成物が耐衝撃性、透明性、耐候性、耐溶剤性、耐可塑剤移行性に優れていることを見い出し、完成されたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の第1は、アクリル酸アルキルエステル50～80重量%とメタクリル酸アルキルエステル50～20重量%とを含む单量体と、該单量体100重量部に対して0.1～20重量部の、該单量体と共に重合しうる、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性单量体とからなる、ガラス転移温度（以下Tgと記す）が-30℃～10℃である架橋重合体成分（a-1）20～80重量%と、アクリル酸アルキルエステル80重量%以上とメタクリル酸アルキルエステル20重量%以下とを含む单量体と、該单量体100重量部に対して0.1～20重量部の、該单量体と共に重合しうる、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性单量体とからなる、Tgが-30℃未満である架橋重合体成分（a-2）80～20重量%とからなり、内側に（a-1）および外

側に(a-2)、または内側に(a-2)および外側に(a-1)からなる二層構造を有する架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)5~50重量%と、メタクリル酸アルキルエステル80重量%以上とアクリル酸アルキルエステル20重量%以下とを含む单量体を、これらの单量体100重量部に対して0.01~10重量部の連鎖移動剤を加えて重合させて得られるメタクリル酸アルキルエステル系樹脂成分(B)95~50重量%とからなることを特徴とするメタクリル酸エステル系樹脂組成物を内容とする。

【0006】好ましい実施態様では、架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)の重量平均粒子径が300~3000Å、ゲル含有率が5重量%以上である。また好ましい実施態様では、得られた組成物のグラフト率が65~120%、メチルエチルケトン可溶分の還元粘度が0.1~0.6dl/gの範囲である。

【0007】また、本発明の第2は、前記メタクリル酸エステル系樹脂組成物を成形してなるフィルムを内容とする。好ましい実施態様では、フィルムの厚みが10~300μmである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いる架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)の一つの架橋重合体成分(a-1)は、Tgが-30°C~10°Cである架橋アクリル酸エステル系重合体である。この架橋重合体成分(a-1)は、アクリル酸アルキルエステル50~80重量%とメタクリル酸アルキルエステル50~20重量%とを含む单量体100重量部に対して、0.1~20重量部の、前記单量体と共に重合しうる1分子当たり2個以上の非共役2重結合を有する多官能性单量体からなる。

【0009】架橋重合体成分(a-1)に用いられるアクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は1~8が好ましく、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-n-オクチルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。前記アクリル酸アルキルエステルのアルキル基は直鎖状でも分枝鎖状でもよいが、炭素数が8を超える場合には反応速度が遅くなるので好ましくない。

【0010】架橋重合体成分(a-1)に用いられるメタクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は1~4が好ましく、例えば、代表例としてメタクリル酸メチルが挙げられるが、その他にメタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0011】前記メタクリル酸アルキルエステルのアルキル基は直鎖状でも分枝鎖状でもよいが、炭素数が4を超える場合には反応速度が遅くなるので好ましくない。

【0012】前記アクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルとの使用割合は、前者が50~80重量%、好ましくは60~75重量%、後者が50~20重量%、好ましくは40~25重量%である。アクリル酸アルキルエステルが50重量%未満になると耐衝撃強度が低下し、また80重量%を超えると耐可塑剤移行性あるいはフィルムの透明性が低下する。この架橋重合体成分(a-1)のTgは-30°C~10°C、好ましくは-25°C~5°Cである。架橋重合体成分(a-1)のTgが-30°C未満になるとフィルムの透明性あるいは耐可塑剤移行性が低下し、また10°Cを超えると耐衝撃性が低下する。

【0013】本発明に用いる架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)のもう一つの架橋重合体成分(a-2)は、Tgが-30°C未満である架橋アクリル酸エステル系重合体である。架橋重合体成分(a-2)はアクリル酸アルキルエステル80重量%以上とメタクリル酸アルキルエステル20重量%以下とを含む单量体100重量部に対して、0.1~20重量部の、前記单量体と共に重合しうる1分子当たり2個以上の非共役2重結合を有する多官能性单量体からなる。

【0014】アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数、メタクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は、上記架橋重合体成分(a-1)の場合と同様、それぞれ1~8、1~4が好ましい。この架橋重合体成分(a-2)に使用されるアクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルは、それぞれ架橋重合体成分(a-1)に使用されるものと同様のものが単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0015】前記アクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルとの使用割合は、前者が80重量%以上、好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上、後者が20重量%以下、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。アクリル酸アルキルエステルが80重量%未満になると耐衝撃強度が低下する。この架橋重合体成分(a-2)のTgは-30°C未満、好ましくは-50°C以下である。架橋重合体成分(a-2)のTgが-30°C以上となるとフィルムの耐衝撃性が低下する。

【0016】前記架橋重合体成分(a-1)及び(a-2)に用いる、单量体と共に重合しうる1分子当たり2個以上の非共役2重結合を有する多官能性单量体は、架橋剤、グラフト交叉剤等として使用する成分であり、例えば、エチレンジコールジメタクリレート、ジエチレンジコールジメタクリレート、ジプロピレンジコールジメタクリレートまたはこれらのメタクリレートをアクリレートにしたもの、ジビニルベンゼン、ジビニルアジペートなどのビニル基含有多官能性单量体、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリ

アリルイソシアヌレートなどのアリル基含有多官能性单量体などが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0017】前記多官能性单量体は、架橋重合体成分(a-1)または(a-2)のゲル含有率および樹脂成分单量体のグラフト率に影響を及ぼす。その多官能性单量体の使用量は架橋重合体成分(a-1)または(a-2)に使用される单量体100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。使用量が0.1重量部より少ない場合には、透明性あるいは耐可塑剤移行性が低下し、20重量部を超える場合には伸度や耐衝撃性などが低下する。

【0018】本発明のメタクリル酸エステル系樹脂組成物中の架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)は、架橋重合体成分(a-1)を20~80重量%、好ましくは30~60重量%、架橋重合体成分(a-2)を80~20重量%、好ましくは70~40重量%からなる。架橋重合体成分(a-1)が20重量%未満になるとメタクリル酸エステル樹脂組成物の耐可塑剤移行性が低下し、また80重量%を超えると耐衝撃性が低下する。

【0019】架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)は架橋重合体成分(a-1)および(a-2)の二層構造を有するが、内側に架橋重合体成分(a-1)、外側に架橋重合体成分(a-2)としてもよく、また内側に架橋重合体成分(a-2)、外側に架橋重合体成分(a-1)としてもよい。架橋重合体成分(a-1)を内側に、(a-2)を外側にする場合は、まず(a-1)の单量体を重合し、ついで(a-2)の单量体を重合させればよい。架橋重合体成分(a-2)を内側に、(a-1)を外側にするときは、この逆の順序とすればよい。

【0020】本発明に用いる架橋重合体成分(a-1)と架橋重合体成分(a-2)とからなる架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)の重量平均粒子径は、300~3000Å、好ましくは500~2000Å、さらに好ましくは600~1800Å、最も好ましくは700~1500Åの範囲である。重量平均粒子径が300Å未満では、耐衝撃性が低下するので好ましくなく、3000Åを超えると、透明性が低下するので好ましくない。

【0021】また、架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)のゲル含有率は5重量%以上、好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは20重量%以上である。架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)のゲル含有率が5重量%未満になると、耐可塑剤性あるいは耐衝撃性が低下するので好ましくない。

【0022】本発明に用いるメタクリル酸アルキルエステル系樹脂成分(B)は、メタクリル酸アルキルエステル80重量%以上、アクリル酸アルキルエステル20重量%以下を含む单量体100重量部に対して、0.01~10重量部の連鎖移動剤を加えて重合させて得られる。使用するメタクリル酸アルキルエステルのアルキル

基の炭素数、アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は、上記架橋アクリル酸エステル系弹性体

(A)の場合と同様、それぞれ1~4、1~8が好ましい。これらのアルキルエステルとしては、上記架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)に使用されるものと同様のアルキルエステルが単独または2種以上組み合わせて用いられる。メタクリル酸アルキルエステルが80重量%未満になると、耐溶剤性が低下する。

【0023】メタクリル酸アルキルエステル系樹脂成分(B)の重合時に使用される連鎖移動剤は、該樹脂成分(B)の单量体100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部使用される。連鎖移動剤の量が0.01重量部未満の場合は加工性が低下し、また10重量部を超えると、耐溶剤性あるいは透明性が低下する。前記連鎖移動剤は通常ラジカル重合に用いられるものの中から選択して用いるのが好ましく、具体例としては、たとえば、炭素数2~20のアルキルメルカプタン、メルカブト酸類、チオフェノール、四塩化炭素などが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0024】本発明のメタクリル酸エステル系樹脂組成物は、架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)5~50重量部、好ましくは、10~40重量部と、メタクリル酸アルキルエステル系樹脂成分(B)95~50重量部、好ましくは90~40重量部とからなる。架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)が5重量部未満になると得られる樹脂組成物の強韌性や柔軟性が十分でなくなり、また50重量部を超えると耐可塑剤移行性が低下したり、高延伸をかけて押出し成形する際に安定に製膜にくく、加工性が低下する。

【0025】本発明のメタクリル酸エステル系樹脂組成物のグラフト率は、50~150%、好ましくは80~110%であり、グラフト率が50%未満の場合は、耐可塑剤移行性が低下して好ましくなく、また150%を超えると、加工性が低下して好ましくない。また該樹脂組成物のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度は0.1~0.6dl/g、好ましくは0.2~0.5dl/gの範囲であり、0.1dl/g未満の場合は、耐溶剤性が低下するので好ましくなく、また0.6dl/gを超えると加工性が低下するので好ましくない。

【0026】本発明のメタクリル酸エステル系樹脂組成物を製造するに際し、メタクリル酸エステル系樹脂組成物の成分であるアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルを含む单量体と共に重合可能なエチレン系不饱和单量体が含有されていてもよい。前記单量体と共に重合可能なエチレン系不饱和单量体としては、例えば、塩化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル、スチレン、 α -メチルスチレンなど

の芳香族ビニル、o-クロロエチレン、m-クロロエチレンなどの芳香族ビニル誘導体、塩化ビニリデン、アクリル酸、アクリル酸ナトリウムなどのアクリル酸やその塩、アクリルアミドなどのアクリル酸エステル誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウムなどのメタクリル酸あるいはその塩、メタクリルアミドなどのメタクリル酸エステル誘導体などが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0027】前記エチレン系不飽和单量体は、单量体中に20重量%以下、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下の範囲で含まれる。エチレン系不飽和单量体が20重量%を超えると、メタアクリル酸エステル系樹脂組成物の特徴である耐候性や透明性が損なわれる場合がある。

【0028】本発明のメタクリル酸エステル系樹脂組成物の製造方法は特に限定されない。例えば、懸濁重合法、乳化重合法などが挙げられるが、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、これらの单量体と共に重合する1分子当たり2個以上の非共役2重結合を有する多官能性单量体、さらに所望により、エチレン系不飽和单量体を用い、乳化重合法で製造するのが好ましい。

【0029】さらに詳しくは、例えば、乳化重合法を用いて、架橋重合体成分(a-1)を製造した後、架橋重合体成分(a-2)を製造して架橋アクリル酸エステル系弾性体(A)を得て、メタクリル酸アルキルエステル系樹脂成分(B)を同一重合機または別重合機で製造することができる。

【0030】前記乳化重合法においては、通常の重合開始剤、とくに遊離基を発生する重合開始剤が使用される。このような重合開始剤の具体例としては、たとえば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの無機過酸化物や、クメンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどの有機過酸化物などが挙げられる。さらに、アゾビスイソブチロニトリルなどの油溶性開始剤も使用される。これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0031】これら重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート、アスコルビン酸、硫酸第一鉄などの還元剤と組み合わせた通常のレドックス型重合開始剤とし

て使用してもよい。

【0032】前記乳化重合に使用される界面活性剤にも特に限定ではなく、通常の乳化重合用の界面活性剤であれば使用することができる。例えば、アルキル硫酸ソーダ、アルキルベンゼンスルфон酸ソーダ、ラウリン酸ソーダなどの陰イオン性界面活性剤やアルキルフェノール類とエチレンオキサイドとの反応生成物などの非イオン性界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は単独で用いてもよく、2種類以上併用してもよい。さらに必要に応じて、アルキルアミン塩酸塩などの陽イオン性界面活性剤を使用してもよい。

【0033】このような共重合により得られる重合体ラテックスから、通常の凝固(たとえば、塩を用いた凝固)と洗浄により、または噴霧、凍結乾燥などによる処理により樹脂組成物が分離、回収される。

【0034】本発明のメタクリル酸エステル系樹脂組成物は特にフィルムとして有用であり、例えば、通常の溶融押出法であるインフレーション法やT型ダイ押出法あるいはカレンダー法などにより、高延伸加工性が良好で、耐衝撃性、透明性、耐候性、耐溶剤性、耐可塑剤移行性に優れたフィルムが得られる。フィルムの厚みはら~500μm程度が適当であり、10~300μmの厚みが好ましい。

【0035】本発明の樹脂組成物には、着色のための無機系または有機系の顔料、染料、熱や光に対する安定性を増すための抗酸化剤、紫外線吸収剤などを1種又は2種以上組み合わせて添加してもよい。

【0036】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。尚、以下の記載において、「部」又は「%」は、特に断らない限り、それぞれ「重量部」、「重量%」を表す。実施例及び比較例中の測定、評価は次の条件および方法を用いて行った。

【0037】(1) 架橋アクリル酸エステル系弾性体(A)のゲル含有率

架橋アクリル酸エステル系弾性体(A)を100メッシュ金網上に所定量採取し、メチルエチルケトンに48時間浸漬し、減圧乾燥してメチルエチルケトンを除去した後、恒量になった重量を読み取り、次式により算出した。

再乾燥後の重量

$$\text{ゲル含有率} (\%) = \frac{\text{再乾燥後の重量}}{\text{採取サンプルの重量}} \times 100$$

【0038】(2) ガラス転移温度

「ポリマー・ハンドブック(Polymer Handbook)(J. Brandrup, Interscience, 1989)」に記載されている値(MMA: 105°C, BA: -54°C)をフォックス(Fox)の式を用いて算出した。

【0039】(3) グラフト率

樹脂組成物1gをメチルエチルケトン50mlに分散溶解させ、遠心分離器(30,000rpm × 2Hrs)で不溶分と可溶分とを分離し、不溶分を真空乾燥により充分に乾燥させたものをゴム・グラフト分として重量を測定し、次式により算出した。

ゴム・グラフト分の重量-架橋アクリル酸エステル系
弹性体(A)の重量

グラフト率(%) ————— × 100

架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)の重量

【0040】(4) 還元粘度

樹脂組成物のメチルエチルケトン可溶分を0.3%N,N'-ジメチルホルムアミド溶液を30°Cで測定した。単位はdl/gである。

(5) MI (メルトインデックス)

230°Cで荷重3.8kgで測定した。単位はg/10minである。

(6) 耐衝撃性

50μmの厚みのフィルムをポリカーボネート製板

(0.8mm厚)にラミネートし、デュポン衝撃でJIS K-7211に準拠し、半数破壊高さ×錐の重量からエネルギーを測定した。-20°Cで行い、単位はkg·mである。

(7) ビカット

フィルムを積層し、加工プレスにより厚さ3mmのプレス板を作成し、ISO-R-306に準拠して測定した。5kg荷重をかけた。単位は°Cである。

(8) 透明性

日本電色工業株式会社製のヘイスメーター(HAZE METER)を用いて、常法により、50μmの厚みのフィルムの全光線透過率、疊価を測定した。23°Cで測定し、単位は%である。

(9) 耐溶剤性

50μmのフィルムを幅10mm、長さ100mmの短冊状に切取り、2.3gの錐を吊るして、トルエン中に浸漬し、フィルムが切れる時間を測定した。単位は秒である。

水

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.15重量部

硫酸第一鉄・2水塩 0.0015重量部

エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム 0.006重量部

と表1又は表2に示したOSAを仕込み、器内を窒素ガスで充分に置換して実質的に酸素のない状態とした後、内温を60°Cにし、表1又は表2に示す混合物(1)を15重量部/時間の割合で連続的に添加し、重合させた。添加終了後、更に1時間重合を継続し、重合転化率を98%以上にして、架橋重合体成分(a-1)又は(a-2)を得た。次に、架橋重合体成分(a-1)又は(a-2)の存在下、表1又は表2に示す混合物(2)を15重量部/時間の割合で連続的に添加して重合させ、添加終了後、更に、重合を継続し、重合転化率98%を以上にして、架橋重合体成分(a-2)又は(a-1)を重合し、架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)のラテックスを得た。次に、架橋アクリル酸エステル系弹性体(A)の存在下、表1又は表2に示す混合物

(10) 耐可塑剤移行性

直径1mm、長さ70mmの形状をした樹脂組成物成形体をDOPに70°C×24時間浸漬し、直径の変化率を測定した。単位は%である。

【0041】(11) 加工性

Tダイ押出成形法にて、50μmのフィルムを押し出しして下記の基準により評価した。

○: フィルム切れがなく、厚みが均一で安定に押し出すことができる。

×: フィルム切れがあり、押し出しが不安定である。

(12) 表面性:

フィルム表面を肉眼で下記の基準により評価した。

○: フィッシュアイ、焼け、異物がほとんど観察されない。

×: フィッシュアイ、焼け、異物のいずれかが観察され、表面が不均一である。

【0042】また、以下の記載における略号は、それぞれ下記の物質を示す。

OSA: ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム

B A: アクリル酸ブチル

MMA: メタクリル酸メチル

CHP: クメンハイドロパーオキサイド

AMA: メタクリル酸アリル

t DM: ターシャリードデシルメルカプタン

【0043】実施例1~9、比較例1~8

攪拌器、温度計、窒素ガス導入管、モノマー供給管、還流冷却器を備えた8リットル重合器に以下の物質

200重量部

水 0.15重量部

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.0015重量部

硫酸第一鉄・2水塩 0.006重量部

(3)を10重量部/時間の割合で連続的に添加して重合させ、更に、1時間重合を継続し、重合転化率を98%以上にして、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系樹脂成分(B)の重合を終了させ、ラテックスを得た。

【0044】前記ラテックスを塩化カルシウムで塩析し、水洗、乾燥を行い、メタクリル酸エステル系樹脂組成物の乾燥粉末を得た。乾燥粉末をベント式押出機で190°C設定で押し出し、ペレット化し、前記した物性、特性の測定、評価に供した。結果を表1又は表2に示す。尚、ペレット中の残存モノマーは500ppm以下であった。

【0045】

【表1】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
OSA(部)		0.25	0.25	0.30	0.08	0.30	0.25	0.15	0.40	0.25
混合物(1)	(部)	10	20	15	4	15	10	10	10	15
	MMA(%)	30	-	40	30	40	30	35	10	40
	B A(%)	70	100	60	70	60	70	65	90	60
	AMA(部)	0.12	0.24	0.20	0.10	0.20	0.12	0.13	0.11	0.18
混合物(2)	CHP(部)	0.02	0.04	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
	(部)	20	10	20	6	15	25	20	20	25
	MMA(%)	-	30	-	-	5	10	5	40	-
	B A(%)	100	70	100	100	90	90	95	60	100
混合物(3)	AMA(部)	0.24	0.12	0.24	0.11	0.20	0.30	0.25	0.23	0.30
	CHP(部)	0.04	0.02	0.04	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	(部)	70	70	65	90	70	65	70	70	60
	MMA(%)	90	90	90	90	90	80	85	85	90
アクリル酸エスチル系弹性体(A) の重量平均粒子径(Å)	B A(%)	10	10	10	10	10	20	15	15	10
	t DM(部)	0.25	0.25	0.30	0.10	0.25	0.35	0.30	0.18	0.25
	CHP(部)	0.30	0.30	0.27	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.25
	800	800	820	850	750	850	1300	650	810	
アシリル酸エスチル系弹性体(A) のゲル含有率(%)	88	85	90	92	86	80	81	83	82	
	アクリル酸エスチル系弹性体(A) の内側成分のガラス転移温度; Tg(℃)	-22	-54	-10	-22	-10	-22	-16	-44	-10
	アクリル酸エスチル系弹性体(A) の外側成分のガラス転移温度; Tg(℃)	-54	-22	-54	-54	-49	-44	-49	-10	-54
	グラフト率(%)	100	101	90	115	98	92	99	100	107
透明性	還元粘度(dL/g)	0.24	0.25	0.20	0.35	0.27	0.19	0.21	0.29	0.26
	MI(g/10min.)	5.5	5.3	4.7	3.8	5.2	5.7	5.9	4.2	3.8
	耐衝撃性(kg·m)	1.2	1.0	1.5	0.8	1.2	1.4	0.8	1.0	1.8
	ピカット(℃)	72	73	70	72	72	71	69	70	67
全光線透過率(%)	93	94	92	96	95	92	89	97	90	
	曇値(%)	0.8	0.5	0.9	0.2	0.4	0.8	1.1	0.3	0.9
耐溶剤性(秒)	60	70	55	85	65	50	52	54	52	
	耐可塑剤移行性(%)	25	20	30	9	27	24	30	20	31
加工性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
表面性		○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0046】

【表2】

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
OSA(部)		0.25	0.25	0.25	0.01	0.30	0.25	0.10	0.02
混合物 (1)	(部)	30	10	10	15	15	25	10	1
	MMA(%)	-	100	-	20	10	30	30	30
	B A(%)	100	-	100	80	90	70	70	70
	AMA(部)	0.30	0.10	0.10	0.15	0.15	0.28	-	0.04
混合物 (2)	CHP(部)	0.06	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
	(部)	-	20	20	20	20	30	20	2
	MMA(%)	-	-	100	-	40	-	10	10
	B A(%)	-	100	-	100	60	100	90	90
混合物 (3)	AMA(部)	-	0.24	0.24	0.24	0.25	0.35	-	0.08
	CHP(部)	-	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01
	(部)	70	70	70	65	65	45	70	97
	MMA(%)	90	90	90	85	90	100	90	90
アクリル酸エステル系弹性体(A) の重量平均粒子径(Å)	B A(%)	10	10	10	15	10	-	10	10
	t DM(部)	0.25	0.25	0.25	0.30	8.00	0.25	0.33	0.40
	CHP(部)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.20	0.20	0.20	0.30
		800	810	790	4500	700	880	760	800
アクリル酸エステル系弹性体(A) のゲル含有率(%)		95	90	75	81	80	82	0	75
	アクリル酸エステル系弹性体(A) の内側成分のガラス転移温度; Tg(°C)	-54	105	54	-34	-44	-22	-22	-22
	アクリル酸エステル系弹性体(A) の外側成分のガラス転移温度; Tg(°C)	-	-54	105	-54	-10	-54	-44	-44
	グラフト率(%)	99	102	101	115	108	61	105	130
透明性	還元粘度(dL/g)	0.23	0.25	0.29	0.32	0.05	0.27	0.25	0.28
	MI(g/10min.)	6.5	5.2	2.0	3.1	21.2	2.5	22.1	30.0
	耐衝撃性(kg·m)	1.2	0.6	0.1	1.9	0.5	1.7	0.1	0.1
	ピカット(°C)	71	72	74	71	66	60	69	85
耐溶剤性(秒)	全光線透過率(%)	75	94	94	78	90	85	95	96
	疊価(%)	5.0	0.5	0.5	2.9	1.0	1.5	0.3	0.2
耐可塑剤移行性(%)		40	50	60	30	5	15	75	80
		35	20	10	45	40	50	99	5
加工性		○	○	×	○	○	×	○	○
表面性		○	×	×	○	×	×	×	×

【0047】表1において、実施例2及び実施例8では、混合物(1)は架橋重合体成分(a-2)、混合物(2)は架橋重合体成分(a-1)を構成し、他の実施例では、いずれも混合物(1)は架橋重合体成分(a-1)、混合物(2)は架橋重合体成分(a-2)を構成している。上記表1と表2とから明らかなように、実施例に代表される本発明のメタクリル酸系樹脂組成物は、耐衝撃性、透明性、耐溶剤性、耐可塑剤移行性、及び表

面性に優れたフィルムを提供するとともに、加工性にも優れている。

【0048】

【発明の効果】本発明のメタクリル酸エステル系樹脂組成物は、耐衝撃性、透明性、耐溶剤性、耐可塑剤移行性に優れたフィルムを提供するとともに、加工性にも優れた樹脂を提供するものである。